

METHOD OF PRODUCING A SUPERCONDUCTIVE OXIDE CONDUCTOR AND A SUPERCONDUCTIVE OXIDE CONDUCTOR PRODUCED BY THE METHOD

Publication number: CN1033269

Publication date: 1989-06-07

Inventor: IKENO YOSHITERU (JP); KAWANO OSAMU (JP);
GOTO KENJI (JP); KUME ATSUSHI (JP); AOKI
NOBUYA (JP)

Applicant: FUJIKURA LTD (JP)

Classification:

- international: C04B35/00; C04B35/40; C04B35/65; H01B12/00;
H01B12/04; H01B12/10; C04B35/00; C04B35/26;
C04B35/65; H01B12/00; H01B12/04; H01B12/10;
(IPC1-7): C04B35/65; H01B12/00

- European:

Application number: CN19881007874 19881003

Priority number(s): JP19870272302 19871028; JP19870332412 19871228;
JP19870332409 19871228; JP19870272303 19871028;
JP19870309998 19871208; JP19870280450 19871106;
JP19870302178 19871130; JP19880003329 19880111;
JP19870332407 19871228; JP19870332408 19871228;
JP19880016305 19880127; JP19880054042 19880308;
JP19880073929 19880328; JP19880073928 19880328;
JP19870309996 19871208; JP19870280452 19871106;
JP19870296704 19871125; JP19870249525 19871002;
JP19870249526 19871002; JP19870272304 19871028;
JP19870280453 19871106; JP19870280451 19871106;
JP19870249527 19871002

Report a data error here

Abstract not available for CN1033269

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88107874.3

[51] Int. Cl.

C04B 35/65

[43] 公开日 1989年6月7日

[22] 申请日 88.10.3

[30] 优先权

[32]87.10.28 [33]JP [31]272302 / 87
[32]87.10.28 [33]JP [31]272303 / 87
[32]87.12.8 [33]JP [31]300998 / 87
[32]87.11.6 [33]JP [31]280450 / 87
[32]87.11.30 [33]JP [31]302178 / 87
[32]88.1.11 [33]JP [31]3329 / 87
[32]87.12.28 [33]JP [31]332407 / 87
[32]87.12.28 [33]JP [31]332408 / 87
[32]88.1.27 [33]JP [31]16305 / 88
[32]88.3.8 [33]JP [31]54042 / 88
[32]88.3.28 [33]JP [31]73929 / 88
[32]88.3.28 [33]JP [31]73928 / 88
[32]87.12.8 [33]JP [31]300996 / 87
[32]87.11.6 [33]JP [31]280452 / 87
[32]87.11.25 [33]JP [31]296704 / 87
[32]87.10.2 [33]JP [31]249525 / 87
[32]87.10.2 [33]JP [31]249526 / 87
[32]87.10.28 [33]JP [31]272304 / 87
[32]87.11.6 [33]JP [31]280453 / 87
[32]87.11.6 [33]JP [31]280451 / 87
[32]87.10.2 [33]JP [31]249527 / 87
[32]87.10.2 [33]JP [31]249528 / 87
[32]87.10.16 [33]JP [31]281173 / 87
[32]87.11.16 [33]JP [31]288679 / 87
[32]87.12.28 [33]JP [31]332405 / 87
[32]87.12.28 [33]JP [31]332404 / 87
[32]88.1.29 [33]JP [31]18589 / 88
[32]87.12.8 [33]JP [31]300997 / 87
[32]87.12.28 [33]JP [31]332409 / 87
[32]87.12.28 [33]JP [31]332411 / 87
[32]87.12.28 [33]JP [31]332412 / 87

[71] 申请人 藤仓电线株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 池野义光 河野肇 後藤澄次 久米笃

青木伸哉 定方伸行 杉本优

三井俊雄 中川三纪夫 山口太一

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 肖梅昌 曹济洪

H01B 12/00 C

说明书页数: 36

附图页数: 6

[54] 发明名称 超导氧化物导体的制造方法以及采用该法制成的氧化物超导体

[57] 摘要

一种制造含有超导氧化物的超导体方法。至少一种材料压制成填充材料,至少一种材料是从超导氧化物的原始材料粉末、超导氧化物粉末和由原始材料粉末和/或超导氧化物粉末制成的坯料所组成的一组材料中选出的,以形成填充材料。将填料放入一金属管中形成预制品。将该预制品沿其轴向移动。在移动过程中,预制品在垂直其轴的方向上锻压形成一复合线,该线包括由金属管制成的金属护套,和装上金属护套的线芯。复合线芯经加热制成超导氧化物。

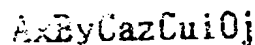
(31)

权 利 要 求 书

1. 一种制造超导体的方法，该超导体包括一超导氧化物，它可由下式表示：



其中，A是由Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu组成的一组元素中选出的至少一种元素；B是由Be、Sr、Mg、Ca、Ba和Ra组成的一组元素中选出的至少一种元素；C包括Cu；D包括O，约 $0.1 < X < \text{约} 2.0$ ；约 $1 < Y < \text{约} 3$ ；约 $1 < Z < \text{约} 3$ ； $0 < \delta < 5$ ，或由下式表示：



其中，A包括Bi或Tl；B包括Sr或Ba，约 $1 < X < \text{约} 3$ ；约 $1 < Y < \text{约} 3$ ；约 $0 < Z < \text{约} 3$ ，和约 $0 < i < \text{约} 4$ ，包括下列步骤：

(a)从超导氧化物的原始材料粉末、超导氧化物的粉末和由原始材料粉末和/或超导氧化物粉末制成的坯料组成的一组材料中选出的至少一种材料来压制成一填料；

(b)将该填料放入一金属管中以形成一预制品；

(c)将预制品沿其轴向移动；

(d)在移动步骤(c)过程中，垂直于其轴向锻压预制品形成一复合物，该复合物具有由金属管制成的金属护套，和装有护套的线芯；和

(e)加热复合线芯以制成超导氧化物。

2. 如权利要求1所述的方法，其中锻压步骤(d)包括围绕预制品的轴而转动锻压方向的步骤。

3. 如权利要求2所述的方法，其中预制品具有相对的两端，并且

其中锻压步骤(d)还包括步骤(e)将预制品从一端到另一端的第一次锻压, 和步骤(f)将步骤(e)中的锻压后预制品从另一端到原端的第二次锻压。

4、如权利要求3所述的方法, 其中锻压步骤(d)中, 将预制品进行锻压, 使预制品的芯线的生坯密度为理论密度的75%或更高。

5、如权利要求4所述的方法, 其中在锻压步骤(d)中, 对预制品的每道次锻压比约为10%—40%来进行锻压。

6、如权利要求4所述的方法, 在锻压步骤(d)以后, 进而还包括步骤(g)除去复合线的金属护套以露出线芯, 并且其中在加热步骤(e)中, 加热裸露的线芯以制成超导氧化物。

7、如权利要求6所述的方法, 其中金属护套除去步骤(g)还包括将复合线置于处理液中使金属护套溶解在处理液中的步骤。

8、如权利要求7所述的方法, 其中护套除去步骤(g)还包括除去附着在线芯上的处理液的步骤, 该步骤中金属护套已经除去, 从而减小加热步骤(e)中的线芯上处理液对其超导性而造成的不良影响。

9、如权利要求8所述的方法, 其中金属护套是由碱性可溶金属制成, 并且其中处理液可溶解碱性可溶金属。

10、如权利要求6所述的方法, 其中金属护套除去步骤(g)包括用机械切削来除去复合线的金属护套。

11、如权利要求6所述的方法, 其中金属护套除去步骤(g)包括在锻压步骤(d)中锻压出的复合线, 在其上施加高频波以溶化金属护套, 从而除去金属护套。

12. 如权利要求11所述的方法, 其中加热步骤(e) 包括向锻压步骤(e)包括向锻压步骤(d)中的锻压后复合线施加高频波, 以熔化金属护套从而除去护套。

13. 如权利要求11所述的方法, 其中移动步骤(e) 包括沿着其轴向竖直地提升该复合线, 并且其中在竖直提升步骤中向复合线施加高频波以溶化金属护套。

14. 如权利要求6所述的方法, 其中在加热步骤(e)中, 裸露的线芯是在约850—920℃下加热约1—100小时。

15. 如权利要求14述的方法, 其中在加热步骤(e)中, 裸露的线芯是在含有约90·vol.%或更高的氧气气氛中进行加热的。

16. 如权利要求15所述的方法, 进一步包括下列步骤: 制备一组经步骤(e)热处理的线芯, 将制备的线芯扎制成一线芯束, 将线芯束通过一熔化金属, 该金属具有低于步骤(e)热处理温度的熔化温度, 使得熔化金属附着在线芯上, 并冷却附着在线芯束上的熔化金属以便固化, 由此用附着在线芯束上的熔化金属来复盖线芯束, 从而制成多芯超导氧化物超导体。

17. 如权利要求16所述的方法, 其中低熔点金属是以锌和铜的合金、锡和铅的合金、铝、锡、锌、铅、铟、镓和铋组成的一组金属中选出的。

18. 如权利要求6所述的方法, 其中压制步骤(a)包括下列步骤: (h)形成的坯料的生坯密度约为理论密度的60%或更高, 并且(i)将用以制成中间烧结物的中间烧结坯料作为填料, 它的烧结密度约为70%或

更高。并且其中步骤(e)中的经加热的线芯，它的烧结密度约为90%或更高。

19. 如权利要求16所述的方法，其中步骤(i)中的中间烧结物所具有的烧结密度约为75%或更高。

20. 如权利要求6所述的方法，其中压制步骤(a)包括对至少一种材料进行中间烧结，制成具有烧结密度约为理论密度的75% 或更小的中间烧结物，其中在锻压步骤(d)中，经过锻压的线芯所具有的生坯密度约为理论密度的75—85%，并且其中在加热步骤(e)中，经加热的线芯所具有的烧结密度约为理论密度的92%或更高。

21. 如权利要求6所述的方法，其中在压制步骤(a)中，经压制的至少一种材料所具有的粒径等于或小于 $4\mu\text{m}$ 。

22. 如权利要求6所述的方法，其中在压制步骤(a)中，经压制的至少一种材料所具有的粒径等于或小于 $2\mu\text{m}$ 。

23. 如权利要求6所述的方法，其中在压制步骤(a)中，经压制的至少一种材料所具有的粒径约为 $0.7-1.5\mu\text{m}$ 。

24. 如权利要求6所述的方法，其中在压制步骤(a)，包括对至少一种材料在约为 $500-1100^{\circ}\text{C}$ 下在含有约为90wt.% 或更多的氧气氛中煅烧约1—100小时，以制成经煅烧的材料。

25. 如权利要求24所述的方法，其中在压制步骤(a)包括下列步骤：磨碎经煅烧的材料获得一磨碎的粉末，均匀压制磨碎的粉末形成一中间坯料，并然后对中间坯料在约 $800-950^{\circ}\text{C}$ 下进行约1—50小时的预烧结以制成填充材料。

26、如权利要求25所述的方法，其中在煅烧步骤中，至少一种材料在约950℃或更低的温度下煅烧约6—50小时，以致经煅烧的材料具有的平均粒径为10 μm 或更小，并且其中在预烧结中，中间坯料是在约850—950℃下烧结约6—50小时，以致填料具有的平均粒径为10 μm 或更小。

27、如权利要求6所述的方法，其中压制步骤(a)的至少一种材料包括超导氧化物粉末，进一步包括下列步骤：制备含有以一定比例的每种元素的超导氧化物的熔化材料，以制成超导氧化物，并由熔化材料制成粉末。

28、如权利要求27所述的方法，其中粉末制造步骤包括下列步骤：固化熔化的材料以形成固化的材料，并且磨碎固化的材料以形成超导氧化物的粉末。

29、如权利要求28所述的方法，其中磨碎步骤包括切割固化材料的表面约1mm以内的部分，并其中将切下的固化材料部分磨碎形成超导氧化物的粉末。

超导氧化物导体的制造方法以及采

用该法制成的氧化物超导体

在研究和开发方面所进行的认真努力，其目的是使超导氧化物获得实际应用，例如，核磁共振图象设备的磁铁线圈，粒子加速器的磁铁线圈、电力传输线及类似的其它用途。本发明就涉及这样一种氧化物超导体。

近来，已发现了各种具有很高临界温度(T_c)的超导氧化物。为了制作包含超导氧化物的超导线(例如，Y—Ba—Cu氧化物)，已提出有一种制作方法，将一种包含有Y₂O₃粉末、BaO粉末及CuO粉末的粉质混合物装入一根金属管中，以形成一预制品，然后将该制品用模具拉制成具有预定直径的复合线，接着进行热处理，以致在线芯中制成超导氧化物。按照这种方法，很难提供高锻压比而使复合线无断裂。因此，复合线芯将不具有足够的生坯密度，从而在其热处理过程中，不会发生充分的固相反应，因而也就不能获得最佳的超导性能。此外，不具有足够的生坯密度的线芯在烧结时会使超导体出现相对较大的孔隙率，从而造成机械强度不足，并且当将该超导体缠绕在磁铁芯上时，容易产生裂纹，裂纹会使其超导性能显著下降。

因而本发明的目的是提供一种制造超导体的方法，其中坯料的生坯密度与现有技术的方法相比有明显地提高，因此与现有技术的方法制成的超导体相比较，本发明的超导体呈现出极佳的超导性能和高的机械强度。

作为本目的和其它目的，本发明提供了一种包含有超导氧化物的

超导体的制作方法。该超导氧化物可以用下列分子式表示：



其中，A是代表从Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu组成的一组元素中选出的至少一种元素；B是代表从Be、Cr、Mg、Ca、Ba和Ra组成的一组元素中选出的至少一种元素；C包含Cu，D包含O，约 $0.1 < X < 约2.0$ ；约 $1 < Y < 约3$ ，约 $1 < Z < 约3$ ， $0 < \delta < 5$ ，或采用下列分子式表示：



其中，A包含Bi或Tl，B包含Sr或Ba，约 $1 < X < 约3$ ，约 $1 < Y < 约3$ ，约 $0 < Z < 约3$ ，和约 $0 < i < 约4$ 。为了形成预制品而将一种填料装入金属管中。该填料是从下列组成的一组材料中选出的至少一种材料：超导体的原始材料粉末，超导体的粉末及一种由原始材料和/或超导粉末制成的坯块。该预制品经截面压缩处理形成一复合物。该复合物包含有由至少一种填料制成的线芯，和复盖在线芯上的金属护套。为了裸露出线芯而将复合物的金属护套除去。裸露的线芯再经热处理而制成超导氧化物。

本发明的另一方面任务是关于采用上述方法而制成的超导体。

附图说明：

图1是按照本发明的预制品截面图，

图2是图1所示预制品的改进形截面图，

图3是图1所示预制品经减径而制成的复合线的截面图，

图4是一种旋绞机的示意图，在该旋绞机中引入了图2所示预制品

的复合线；

图5是另一种旋煅机，用来对图4的旋煅加工后的复合线进一步作旋煅加工，

图6是一将图3中的复合线的护套除去后而得到线芯，

图7是用于本发明最佳实施例中的感应加热处理设施的立体图形，

图8是图7中感应加热处理设施的改进形示意图，

图9是在图8的加热设备中用于回收熔化金属的容器的放大图，

图10是一按照本发明经涂复的超导体的放大截面图，

图11是用于本发明的热浸加工示意图，

图12是按照本发明涂有缓冲层的经热处理的线芯放大截面图，

图13是图12中经涂复并装有金属护套的线芯截面图，

图14是按照本发明用于制作多芯超导体的设备的立体图，

图15是用图14设备制成的多芯超导体的放大截面图，

图16是图15的多芯超导体的改进型放大截面图。

超导氧化物

在本发明的 $A_xB_yC_zD_{\tau-\delta}$ 超导体中，C可包含Cu或Cu加上在Ag、Au和Nb中至少一种元素，和D可包含O或O加上在S、Se、Te、Po、F、Cl、Br、I和At中的至少一种元素。下述是它的特例，

$Ba_{0.1}Sr_{0.05}La_{1.5}Yb_{0.35}Cu_{0.2}Fe_{0.8}$ ；

$Ba_{0.1}Sr_{0.05}La_{1.5}Yb_{0.35}Cu_{0.9}Ag_{0.1}O_{3.2}Fe_{0.8}$ ；和

$Ba_{0.1}Sr_{0.05}La_{1.5}Yb_{0.35}Cu_{0.9}Au_{0.1}O_{3.2}Fe_{0.8}$ 。

在 $A_xB_yC_zD_{\tau-\delta}$ 超导体中，最好是 $X=1$ 、 $Y=2$ 、 $Z=3$ 、 $0<\delta<1$ 。典型

的 δ 值约为1，并且该超导氧化物是正交晶系的。

在 $\text{La}_{2-k}\text{B}_k\text{CuO}_4$ 中，最好是 $0 < k < 0.3$ ，典型的 k 值为0.15。

$\text{AxByCazCu}_i\text{O}_j$ 的典型例子是， $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_j$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_j$ 、

$\text{Tl}_1\text{Ca}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_4\text{O}_j$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_j$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ca}_3\text{Ba}_1\text{Cu}_3\text{O}_j$ 。

按照本发明的超导氧化物的其它典型例子是， $\text{La}_2\text{Cu}_{104-n}$ 、 BaKBiO_3 、和 BaPbBiO_3 。

填料

按照本发明的填料可以包括：含有构成氧化物超导体诸元素的原始材料粉末，该原始材料粉末的生坯块，该原始材料粉末经煅烧的生坯块，和通过烧结生坯块或通过磨碎经烧结的坯块而得到的超导材料。填料可以是以粉末的、粒状的、某种材料或材料混合物的压制坯块等形式。

原始材料粉末可包含：如，一种或多种A元素的粉末、一种或多种B元素的粉末或碳酸盐和一种或多种C元素的粉末、以及这些元素的混合物经煅烧磨碎后的粉末或类似的粉末。Ⅱ族元素Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Yb和Lu的粉末，可以是一种化合物的粉末形式（例如，其碳酸盐、氧化物、氟化物、硫化物、草酸盐和氯化物等）和一种其合金粉末的形式。作为Ⅱ族粉末，最好是采用粒径约为 $5\mu\text{m}$ 或更小的其氧化物粉末。含有Bi的粉末可以是其草酸盐的粉末，并且含有Tl的粉末可以是一种 Tl_2O_3 粉末。Ⅰ族的粉末，最好是采用其粒径约为 $3\mu\text{m}$ 或更小的碳酸盐粉末。含有铜的粉末可以是一种氧化物铜的粉末，包括有 CuO 、 Cu_2O 、 Cu_2O_3 和 Cu_4O_3 。最好

是采用粒经约为 $3\mu\text{m}$ 或更小的 CuO 粉末。这些组份的混合比取决于所要求的超导体。对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 而言，最好是混合 Y_2O_3 、 BaCO_3 和 CuO 的粉末，因而摩尔比为 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ 。原始材料粉末的粒经可以是约 $4\mu\text{m}$ 或更小，最好是约 $1-4\mu\text{m}$ 。若将粒经控制在最佳范围内，则会出现超导氧化物元素的最佳热扩散。

对于 A-B-Cu-O 超导体的原始材料粉末可以通过下列所谓溶胶—凝胶方法来制备。一种A元素、B元素和Cu的水溶液可通过称量预定比例的这些元素的可溶性盐（例如，其硝酸盐和醋酸盐），然而将它们溶解到预定量的水中而制备。在水溶液中含有这些元素的盐的总浓度最好在 $0.5-10\text{wt}\%$ 范围内，但这取决于可溶性盐的种类。该水溶液可通过硝酸或醋酸的水溶液溶解每种元素的氧化物或碳酸盐而得以制备。然后再向元素的水溶液中加入一种酸，最好是羧酸，例如柠檬酸、琥珀酸和酒石酸。每 $100\text{wt}\%$ 的水溶液中所用的柠檬酸约为 $5-20\text{wt}\%$ ，其它酸的量值确定取决于其酸的种类。加入了酸的水溶液再通过加进一种基本材料，例如氨、碳酸铵、胍和乙酸铵而中和，从而获得PH值约为7的中性水溶液。最好采用氨水作为基本材料。然后，中性水溶液经加热使水蒸发，并且进而将酸和基本材料分解或热解，从而获得氧化物超导体各种元素的氧化物或碳酸盐（例如， Y_2O_3 、 BaCO_3 和 CuO ）的固体泡沫材料。再将泡沫材料加热进行烧制，并进而采用球磨机或自动研钵按预定的粒径要求磨碎。经烧制的泡沫材料是一个具有粒径为 $0.1-0.6\mu\text{m}$ 的微细粒子的聚集体，因而依靠磨碎工序很容易制得粒径为 $0.1-0.6\mu\text{m}$ 的微细粒子混合粉末。细粉末再按如下所述进行煅

烧。

另一种用于制备原始材料的方法为下列所谓共沉淀方法。在该方法中用与上述溶胶—凝胶方法相同的方式制备诸元素的水溶液。一种沉淀剂，例如，草酸、草酸钾、碳酸钾和碳酸钠，被加入到水溶液中。沉淀剂的所需数量取决于其本身的种类。沉淀可以通过添加基本材料，如氨水、碳酸铵和氢氧化钾，控制水溶液的PH值来完成。而当以草酸作为沉淀剂时，PH值设定约为4.6，而当以碳酸钾作为沉淀剂时，PH值要控制在约7—8。共同沉淀物在约100—200℃下，最好是在约150℃下，进行加热用以干燥，然后在约700—900℃下在流动氧的气氛中(最好是包含90Vol.%或更多的氧)煅烧数十个小时。然后，将经过煅烧的材料采用球磨机或研钵来磨碎，从而获得预定粒径的原始材料粉末。

可将填充材料在约500—1000℃下置于氧气氛中(包含氧的纯度为90%或更高的氧气，最好是接近100%)进行约1—100小时的煅烧，以便除去包含在其内部的碳酸盐和碳。当高纯度的氧气在煅烧炉中连续流通时，就绝不会出现严重问题，而其中最好是气流的流速约为40cm/min或更高。如果需要的话，煅烧可以重复进行。此后，可将经煅烧的填充材料磨碎成预定粒径的粉末，例如可采用球磨机，然后采用传统的方法混合并压成棒形的坯块，例如冷静液压压制，如采用橡皮壳层的橡皮压制，和热静液压压制以提供预定的生坯密度。压制坯块的压力约为1.5—10公吨/cm²，最好是约1—5公吨/cm²，不过这取决于经煅烧的材料种类和所需的生坯密度。煅烧、磨碎和压制操作工序可以

重复进行。通过采用以上工序，生坯的密度可以做到理论密度（视为零空隙率）的60%或更高。当然，达到约70%或更高的生坯密度则更好。将经过煅烧磨碎了的填料放入一端封闭的橡皮管中，该橡皮管中真空室内经抽气而达到真空水平，例如达到约 10^{-4} mmHg，以便减少线芯内的气孔，再将该管进行热处理并然后将该管的另一端仍然在真空室的条件下封闭而达到密封。经密封的管子可采用柔软的合成树脂带（例如聚氯乙烯树脂）绕包，以便加强其密封。然后，用合成树脂绕包好的橡皮管借助静液压橡皮压力机按照上述棒形坯块的成型的同样方法形成坯块。如此制备的坯块具有较少气孔，因此它具有相当高的生坯密度和很少的裂纹。紧接着该坯块可进行如下所述的中间烧结工序。然后，该坯块可在约700—1100℃下在氧气氛中加热处理约1—100小时，若温度在约800—1000℃下比较好，最好则是在约850—950℃下处理约1—50小时。经过如此的中间烧结，经烧结的坯块的烧结密度可为理论密度的75%或更高。这一约为75%或更高的烧结密度则提供了最佳的烧结密度，也就是说，在经过了下述的煅制工序或截面压缩工序之后将很容易地借助热处理而使复合线的烧结后的线芯的烧结密度达到82%或更高。当经烧结的坯块（该坯块经受了中间烧结）的烧结密度设定在约70%—75%的理论密度时，经减径的线芯其生坯密度约为理论密度的75—85%，这一密度在随后的热处理过程中为无护套线芯22的内部提供了足量的氧，用以制成超导氧化物，因此便可制成烧结密度约为90%或更高并具有优良超导性的烧结线芯。

超导材料的填料的制备方法可以是，通过在约500—1000℃下煅烧

原始材料粉末约1—50小时，将经过煅烧的粉末用上面已叙述过的类似方法压制成坯块，并然后在约700—1100℃下置于氧气氛下或含氧气氛将该坯块热处理约1—100小时(以下将会更详细的叙述“热处理”)，从而制成超导氧化物。对于Y—Ba—Cu氧化物超导体而言，坯块的热处理最好在800—1000℃下进行1—50小时。此后，经热处理的坯块被磨碎以便获得预定粒径的超导材料粉末。这些压制、热处理、和磨碎操作工序可以重复进行，以便制得均匀组份的超导材料粉末。超导材料粉末可采用传统方法筛选，如沉淀法，使其粒径约为1 μm 或更小，最好是约为0.7—1.5 μm 。由此选出的超导材料粉末可以采用前述相同方法来压制，并随后经受中间烧结。

金属管

按照本发明的金属管典型地可以用以铜、铜合金、贵金属(如银、金、铂)、贵金属合金、铝和不锈钢制成。管子还可使用其它金属或塑料材料制成。当在预制品的截面减小后不除去金属护套时，并且在下面将详细描述的对复合线直接进行热处理时，管子应由非氧化材料制成，该材料在热处理过程中不会从复合线芯中带去氧，从而制成超导氧化物体。由于这一原因，最好使用上述的贵金属或贵金属合金，但是也可用任何氧化材料制成的管子，而在其内壁上涂上在热处理时防止带走氧的非氧化材料或类似材料。

金属管的厚度最好约为其外径的10%—25%。金属管厚度(壁厚)的下限应是经减径而使复合线具有所需直径时不产生断裂。决定上限的观点是从向芯线传递压力和金属管的成本两方面来考虑的。

预制品

将填料装入金属管中而形成预制品。图1示出了一种按照本发明的预制品3，它可通过将由超导体粉末制成的坯块2插入金属管1后而制得。坯块2可通过成形和随后的将超导材料的生坯烧结成为圆柱形而制成。其烧结温度约为400—1000℃。坯块2采用传统的静液压压力机中的橡皮壳层来制成。在坯块2和适用于套在坯块2上的金属管1之间所存在的间隙最好是越小越好，从而使得在下一减径工序中锻压力可充分施加在芯坯上。

如图2所示，按照本发明，填料2可装入金属管1中，而在该管中线芯4以同心设置而形成预制品5。该线芯4是用非氧化材料制成的，该材料在紧接着的热处理过程中不会从放入金属管1的填料2中带走氧。线芯4应具有高的抗拉强度并具有高于约1000℃的熔点，它可以包括，例如金属线（如银、金、铜、钽、钨和银合金），和陶瓷纤维（如碳纤维、硅纤维和铝纤维）。线芯4的截面最好为填入金属管1中的填料2截面的10%或更细。具有约10%或更细的线芯4将在提高复合线的线芯生坯密度和其机械强度方面对超导体起极好的作用。

减径

在本发明中，预制品3和5可以采用传统的公知方法进行减径，并形成复合导线6，例如可采用模具拉伸、用带槽的滚子辗压，或用旋锻机旋锻，从而获得预定的直径。经过减径的复合线6具有一护套7和复盖有护套7的线芯8。减径的操作工序可以重复进行。就每一道减径操作工序，其锻制率F应最好控制在约10%—40%的范围内，其中F可通

过下列公式来确定:

$$F=(S_1-S_2) \times 100\%$$

式中 S_1 和 S_2 分别为预制品3、5或经减径的预制品或复合线6的截面积。若煅制率低低于10%,则减径操作工序的次数势必增加。若高于约40%,则会花更长周期的加工时间。

预制品3和5采用如图4所示的传统的旋锻机A旋锻来减径,其中围绕着其X轴设置一组模具10,并且在绕轴X旋转(沿箭头b的方向)时,使预制品被迫地作轴向移动(沿箭头a的方向)。旋锻机A应如此设置,即将模具10均匀设置在预制品5的行进路线上,模具10的支承可制成,在与行进路线相垂直的方向上可动并且围绕着行进路线可旋转。每一模具10均具有一倾斜面12倾斜于X轴,故而其倾斜面12限定了一个实质上为锥形的工作空间14。该锥形空间朝前逐渐缩小。

在减径工序中,旋锻机A工作。并然后将预制品5的一端沿其行进路线送入逐渐缩小的旋锻机A的工作空间14。预制品5是由其一端通过模具10而进行减径的,该模具10可径向往复移动并围绕着轴X旋转,并由此形成复合线16。因此旋锻与其它的传统煅制方法相比较,为预制品5提供了相当大的煅制率。在该旋锻机A中,通过该机的预制品3、5的加工速度中行进速度最好约为0.1m—10m/min。

当需要时,复合线6、16可以借助图5所示的另一旋锻机B而进一步减径,从而达到预定的直径。旋锻机B具有比前一旋锻机A更小的锥形工作空间20。在该第二次减径工序中,复合线6、16是从另一端模煅到第一次减径的一端。象如此沿X轴的模煅方向上的变换,会使护

套中的线芯8的生坯密度有所增加。旋锻操作工序可以重复两次以上。在多次模锻的情况下，模锻的方向可以在每一次操作中变换或是按预定的操作次数间隔作变换。

复合线6、16进行旋锻直到线芯8的生坯密度达到75%或更高，最好是达到理论密度的77%或更高。当生坯密度低于75%时，所制得的氧化物超导体的性能会降低，这是因为在线芯的烧结密度方面存在着一个上限，该上限是由随后的热处理工序而提供的，这一点在后面将要说到。复合导线6、16的线芯可以通过其它的传统方法(例如模锻的方法)而使其具有约75%或更高的生坯密度。

金属护套的去除

如图6所示，按照本发明可要将经减径后的复合线上的金属护套除去，以便使其线芯22暴露在大气中。

按照本发明，金属护套的去除可以通过将经减径后的复合线浸入作为处理液的酸或碱溶液中，以便溶解护套而完成。尤其是，可采用一种强酸，例如稀硝酸，来溶解掉由银、铜或其它合金制成的护套。

当一种可溶于碱溶液中的碱性可溶金属用作金属护套时，可采用一种碱的水溶液来作为处理液，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠和碳酸钾等。当采用铝作为护套时，可以应用一种碱水溶液，例如氢氧化钠。金属护套的去除情况取决于其材料本身。当采用铝或铝合金作为护套时，它的去除可以在室温下进行。当使用铁或铁合金时，在护套用浓碱水溶液作处理时(如在存在氧的情况下的氢氧化钠)，该金属护套要被加热。王水可以用来溶解掉不锈钢的金属

护套。按照金属护套的材料，盐酸也可作为处理液。

为了防止杂质进入超导体中和防止制造设备受到处理液的腐蚀，最好用水冲洗裸露的芯线22或在用水冲洗后，将附着在裸露线芯22上的处理液中和。

在本发明中，金属护套可采用切削加工来除去，但要注意不要弄断或损伤脆性线芯22，特别是在导线6很细时。

另一方面，按照本发明，金属护套可以通过高频感应加热来去除以便露出线芯22，并且继续将裸露的线芯22进行热处理以便制成氧化物超导体。用该去除方法，如图4所示，经减径后的复合线6、16可以被连续地引入具有玻璃管32的加热管30，该玻璃管32可用耐热玻璃、硅玻璃或类似玻璃制成，并使它具有内径约10—20mm和长度约40m。加热管30具有高频感应加热线圈34，该线圈34是绕在玻璃管32上的，并且可提供一组线圈，在本实施例中提供了三个，供氧管36是装在玻璃管32上的，以便与其内部连通。由此提供了五个加热区，它们分别是，从入口到出口排列，第一加热区38a，第二加热区38b，第三加热区38c，第四加热区38d和第五加热区38e。约为5KHz—500KHz的高频电流从电源向相关线圈34提供约1kw—100kw的输出。在该加热管中，给第一——第五加热区38a—38e施加25KHz的高频电流，相应地产生30，10，5，1和1kw的输出。第一加热区38a的长度约为10m，其余加热区38a—38e的各区长度约为5m。当复合线6、16被引入到加热管30通电的第一加热区38a时，在金属护套7中便产生涡流，因而护套便被熔化并从复合线6、16上除去，从而裸露出芯线8。在这种情形下，实质

上在芯线8上不产生涡流,因为它具有 $10^{-3}-1\Omega\cdot\text{cm}$ 的体电阻率,因而它逐渐地由介质损耗所加热。紧接着芯线8移到第二——第五加热区38b—38e。由于加热区38a—38e的输出是逐渐地减小的,所以芯线8在加热管30中是在约9000℃的最高温度下加热的,然后逐渐地冷却下来。慢冷的速率取决于每一加热区38a—38e的输出和长度以及芯线8在加热管中的行进速度。为了防止由于快速冷却而出现裂纹,当从约900℃冷却至400℃时,最好以约-50——-500℃/小时的速率逐渐冷却芯线22。该感应加热是在氧气氛下完成的特别地,事先加热的热氧气通过供氧管36而引入到玻璃管32中形成氧气氛。在氧气氛中已被去除了金属护套7的裸露芯线22被感应加热并接着通过高频感应加热线圈逐渐地冷却,因而可以制得具有精细晶体结构的氧化物超导体。在制造Y—Ba—Cu—O超导体的情况下,采用这种加热管30可以平稳地进行从立方晶系向正交(斜方)晶系的转变。然后,裸露的芯线22从加热管30中拉出,并进行冷却,为防止由于迅速冷却而产生的裂纹,冷却速度最好是为-50——-500℃/小时。慢冷工序可以用一种传统加热器在炉中完成,而不必用第二—第五加热线38b—38e。从加热管30出来的芯线22还可进一步作退火热处理。

金属护套7的熔化金属可以通过以倾斜方式安置加热管30,而由熔化金属的重力流出,从而运送到加热管30的外边。另一种方法是,可以将一种熔化金属的接收带引入加热管30内,用来容纳金属护套7的熔化金属,然后该带从加热管30中拉出到外部以便回收熔化金属。

图7中加热管30的改进形式显示于图8。在图8中另一种加热管40

是垂直设置。复合导线6从线盘42上拉出，然后绕过张力轮44并进入垂直的加热管40。复合线6或线芯22同心地通过加热管40。在管中，金属护套7在加热区被熔化，然后裸露的芯线22在慢冷却部分42b以适当的 -50 —— $-500^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的冷却速度逐渐地冷却。熔化的金属掉到加热管40的底部。在该底部最好用一个杯44(图9)收集该熔化的金属。该杯同轴地设置在刚好位于加热管40的下面。尽管在图8中没有示出。复合线6被向上拉并同心地通过杯44底部的孔46而经过杯44。杯44具有一排出管48。它是连接到杯44底部44a的。用以收集排到外部的熔化金属。从加热管40伸出的裸露线芯22在一槽E中进行浸涂从而形成一涂层50(图10)。并然后通过张力轮52而缠绕在绕线盘54上。在这加热管40中，复合导线6和线芯22垂直地通过加热管40，因此线是垂直地保持，而无须额外的张紧力。为防止因张力而出现的裂纹，本图的方法比图7中的加热管30更为优越。在图7中复合线6和芯线22应保持很紧，而不使其与加热管30的内表面相接触。

热处理

在金属护套7被除去以后，按照本发明，裸露的芯线22可在加热管30、40的外部经过热处理而制得超导氧化物，而不是在加热管内经热处理。热处理可以在含氧约90%热处理可以在含氧约90vol%或更高的氧气氛下，在约 $800-1100^{\circ}\text{C}$ 下进行约1—50小时。热处理最好是在 $850-920^{\circ}\text{C}$ 下进行约1—100小时。若在约 850°C 以下，将要花一可观的时间来增加烧结密度。而若高于约 920°C 时，氧化物超导体的晶粒易于具有柱状结构，因而晶粒之间的空隙会变得相当大，因此烧结密

度会降低。为制成Y—Ba—Cu超导氧化物，在热处理后，线芯最好在 -100°C /小时下进行逐渐冷却，并可保持要约 $400-600^{\circ}\text{C}$ 下约5—50小时以便在慢冷过程中晶体结构由立方晶系转换为正交晶系。在含有约90vol%或更多的氧时，可制得极好的超导体。氧气的纯度最好约为90%或更高，并且该高纯度的氧的流速约为0.5—5升/分。热处理可以在加压的气氛下完成，其中氧气的压力最好约为1.5—5大气压。由于芯线8裸露在氧气氛中并对其提供了足量的氧，因此芯线8变为极好的氧化物超导体。再则，由于在热处理过程中从芯线8上除去了金属护套，因此防止了由于它们之间热膨胀系数的差异而造成的应力，而使芯线8上的裂纹出现。当预制品经上述所说的旋煅时，则芯线8的生坯密度可达到约75%或更高，于是经热处理后的芯线22的烧结密度可约为理论密度的90—95%，由此为最终的超导体提供了极佳的超导性能，当生坯密度为82%或更高时，那么，热处理后的芯线的烧结密度就可约为91%或更高。

用于热处理除了氧气氛以外，还可代之以其它气体，例如一种氧气的混合气体，包括Ⅱb族气体(如除氧气外的S、Se、Te、或Po气)、Ⅱb族气体(如F、Cl、或Br气)、或一种惰性气体(如He、Ne、Ar、Kr、Xe、或Rn气)。利用了这些气体混合物气氛，使这些元素可扩散到芯线中，因此使经过热处理后的芯线，在其表面部分上具有沿其轴向而具均匀超导性能的超导氧化物。由此，可制得极佳的氧化物超导体。

涂复处理

在热处理之后，线芯22可以在应用超声波条件下进行涂复处理。

因而可以获得如图10所示的其线芯22上涂有涂层50的超导线52。涂复处理可以通过电镀或热浸的方法处理，并具有类似下列的涂层：一种焊料（如锌铜合金、锡铅合金），低熔点金属（如铝、锡、铟、镓和铋），以及一种合成树脂（如聚酰亚胺树脂、缩甲醛、聚四氟乙烯树脂、尼龙和聚氯乙烯）。最好采用象铝那样的金属，在液氮温度下具有低的电阻，将它用作涂复金属。具有该金属的涂复层可用作为超导体的稳定层。另一种专门的涂复工艺是：那样的低熔点金属或它们的合金粉末，附着在经热处理后的线芯22的表面而形成涂层，然后再进行烧结。具有了涂层50以后，便可防止超导氧化物的元素（如氧元素）的逃逸，因而优异的超导性能就可保持相当长的时期。焊料和低熔点金属的熔点应低于约800℃，最好是低于可能会使线芯中超导氧化物的晶体结构受到影响的温度。

图11示出了一种热浸工艺方法，在该方法中，经热处理的线芯22可以连续地通过在处理槽62中的熔化的焊料60（如锌铜合金或锡铅合金），并在一段预定时间后，从槽62中取出并冷却线芯22使焊料60固化地附着在线芯22上，从而制得具有预定涂层厚度的超导线52。一超声波发生器64可安装到槽62上，使得通过熔化焊料60对所通过的线芯22施加超声波。通过采用超声波，而使附着在线芯22上的空气或其它物质从其上除去，以便改善其可沾性，因而可使焊料60牢固地粘附在线芯上。最好采用具有约5KHz—200KHz频率的超声波。

经过涂复的氧化物超导线52可进而经受电镀处理，以便镀上一层金属镀层70的复盖层。该金属层的材料可以是锡、铜或类似金属，用

以加固线芯22，如图10所示。

如图12所示，热处理后的线芯22可以涂复一层缓冲层72，用来降低由于线芯在液氮温度下冷却时所产生的热应力。在这种情况下，其它复盖层和金属层可以取消。缓冲层72可由这样一种物质制成，该物质其热膨胀系数介于经热处理的线芯22和金属护套74之间，这将在后面加以描述。前面提到过的金属或合金可作为缓冲层72。缓冲层72可以通过缠绕一根用该材料制成的带子的方法而形成，用该带子缠在经热处理的线芯22上或将它绕在线芯，从而使该带子沿其轴向延伸。可采用热浸法、蒸镀法和浸涂法以形成缓冲层72。围绕着缓冲层72可形成金属护套74，如铝或铜制的，从而形成一带护套超导线76。金属护套74可通过用管状物覆盖缓冲层72的方法形成，管状物用一带子或薄板借助传统的护套形成方法利用模具或成形滚轮来制得，使得在金属护套74和缓冲层72之间不形成空隙。由此制成的超导线76可缠绕在一超导磁铁芯上成为一线圈，或者用作为电力传输。

多芯超导体的制作

一组，如几十根，经涂复的超导体52安排成，通过相应的孔121b，从而通过具有规定间隔的第一分隔器121而形成，如图14所示。第一分隔器121使得带涂层的超导体52拉直，并使它们互相之间平行的排放。然后超导体52通过具有预定的规定间隔的第二分隔器122上的孔122b，从而使它们排列成具有规定间隔的一束110，然后该束通过一熔化的金属槽123，该槽所包含的熔化金属M与前面已述的涂复层金属30是同一种金属。超导体52配合紧密的进入入口124的衬套，使之被覆

定的间隔保持成束，并通过出口的模具从槽中出来，该模具密封着熔化的金属。最好采用滚轮模具作为出口模具，这样使得当超导体束从槽123中穿出时降低作用到超导体130上的负荷。槽123具有一超声波发生器126放在其槽底的内侧，用来振动熔化的金属，并且在其底部下面还有一加热器127，用来加热熔化的金属M。当超导体52的束110从槽123中出来时，附着在其上的熔化金属M固化，形成一涂复有涂层125的束，从而制得多芯超导线130，如图15所示。当超导体52具有大的机械强度时，其线束110就可被绞合，以便提高多芯超导体130的磁稳定性。在此情况下，第一和第二分隔器可以按低速同步地转动以便在第二分隔器122和槽的出口之间绞合线束110。熔化的金属可以是前面已述的与涂层金属50有关的金属。多芯超导体130可用水冷却装置128来水冷。当线束涂层125用铝制成时，它可在超导体的超导状态破损时起一种稳定剂的作用。

当涂层50和线束涂层125是由不同金属制成时，便可制得如图16所示的多芯超导体132。在这种情况下，涂层50可由具有高于线束涂层125熔点的金属来制成。

取代带有涂层的超导体52，也可采用类似的方法用无涂层超导体22制成多芯超导体。

本发明的其它最佳形式

已经发现，当超导材料在高温下进行煅烧或烧结一段较长的时间时，以便增大晶粒，也使晶粒之间的空隙增大，因而会使制得的氧化物超导体的临界电流密度稍有降低。为了减少这种不足，煅烧、中间

烧结和烧结操作可在下列条件下进行，不过关于这些操作的其它条件若被省略的话，均视为与前面已述的相同。填料可在约800—950℃下煅烧约6—50小时。在这些条件下，经煅烧的材料粒径可为10 μm或更小。煅烧温度最好约为850—920℃。在该温度范围内，经煅烧的材料可具有粒径为5 μm或更小。该材料在经过中间烧结之后更便于制成具有粒径为10 μm或更小的超导材料。在中间烧结工序中，采用前面分标题“填料”中所述的同样条件下制备一坯块，将其在约800—950℃下，最好在约850—920℃下，在氧气氛中进行约为6—50小时的中·间烧结，并随后被逐渐地冷却，从而制成一中间烧结棒。该最佳温度范围便于制成一个有细晶粒等于10 μm或更小的中间烧结产物。在经过包护套、截面缩小和护套除去的工序以后，裸露的线芯在约800—950℃下，最好在800—920℃下，在氧气氛中进行约6—50小时的热处理，从而制成一种具有细晶结构的氧化物超导体。

用熔化的原始材料制成的固化材料可包含极好的氧化物超导体，并且由该固化材料可制得具有相当高临界电流密度的极佳氧化物超导体。按照这种改进方法，在除下述条件以外而与前述条件下同的情况下，制得超导体。已在关于“填料”中叙述过的原始材料粉末，在约750—950℃下煅烧约3—50小时，然后磨碎成预定的粒径。紧接着，经煅烧的粉末在约800—950℃下进行约3—50小时的中间烧结，然后冷却而制成一超导氧化物粉末。对于制造Bi-Sr-Ca-Cu氧化物超导体来说，经煅烧的粉末最好是在890℃下进行20分钟的中间烧结，然后在880℃下放置9小时，此后即被迅速冷却。对于Y-Ba-Cu氧化物超导体来

说，最好采用前面已述的缓慢冷却，该慢冷过程包含着向正交晶系的转变。经烧结的粉末被放置在一铂或CaO的坩埚中，在坩埚中它被置于含氧气氛中在约为1300℃下加热而制得熔化材料，该材料通过快速冷却至约800—950℃的温度而达到固化。该快速冷却方法可通过倒出坩埚来完成，它包括将熔化材料离开加热设备并将它置于大气中。另外，坩埚也可采用一冷却剂而强制冷却。经维持在约800—950℃温度下约几小时—几十小时以后，该固化材料被冷却至室温。快速冷却至室温可制成Bi—Sr—Ca—Cu—O系超导体。如前所述包含着向正交晶系转变的缓慢冷却过程，是最适合于Y—Ba—Cu的氧化物超导体。由此获得的固化材料的表面部分应用机器切削切下1mm或更小，最好是约几 μm —几百 μm ，然后经磨碎而制成一种表面粉末，该粉末含有高纯度和均匀的超导氧化物。所剩的固化材料再被熔化，并用同样的方法获得表面粉末。该粉末可以采用下列方法直接获得，可将熔化的材料注入带有一种运载气体的在约800—950℃下的大气中。但是，该粉末应具有约几百 μm 或更小的粒径。由固化的材料而获得的这些粉末，如前所述，可以压制成棒形坯块，该坯块可置于氧气氛中在约800—950℃进行约6—50小时的热处理，以便增加其氧化物超导体的含量。在经过包复护套，截面缩小和除去护套以后，裸露的线芯在约800—950℃下在氧气氛中进行约6—50小时的烧结。

例1

将Y₂O₃、BaCO₃和Cu粉末以摩尔比为Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3进行混合，获得一原始材料粉末的混合物，将该混合物在900℃下在空气中煅烧24

小时，然后再磨碎制成一煅烧粉末。该煅烧粉末用橡皮压力机而压制成一坯块，将它在900℃下加热24小时，然后逐渐冷却，制成一根含有超导氧化物 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的棒，其临界电流密度为约40A/cm²。该棒具有约75%的烧结密度。将该棒插入一根外径10mm，内径7mm的银管中形成一预制品，如图4和5所示用旋锻机逐渐锻成直径为1.5mm，无裂纹的复合线。冷锻是以1m/min的加工速度，每次减径约20%的锻压比来完成的。该复合线芯的烧结密度大于约75%。复合线的银护套可通过将其放入硝酸中而除去，从而露出线芯。将裸露线芯在850—950℃下加热24小时，然后以-100℃/小时的速度逐渐冷却到室温，从而制成一超导体。

该超导体的临界温度(T_c)为91k，临界电流密度(J_c)约为10000A/cm²（在77k下）。该超导体可以无任何明显裂纹地被缠绕在一磁铁芯上，并显示出足够的机械强度。

例1A.

一种按照例1的相同方法和条件用粒径约为2μm的原始材料粉末制备的超导体。在本例中，经磨碎、煅烧后的粉末具有约10μm的粒径，并且以3公制吨/cm²的压力将粉末压成坯块，其生坯密度约为理论密度的65%，将坯块在2公升/分钟的流动氧环境中加热，接着以-200℃/小时的速度逐渐冷却制成超导棒，它具有约75%的烧结密度。裸露的线芯在约2公升/分钟的流动氧环境中进行最终的加热，并然后逐渐冷却，制成一氧化物超导体，其烧结密度约为理论密度的95%。如此制成的超导体呈现出91k的临界温度，和在77k下约为10000A/cm²的

临界电流密度。

对比试验1和2

用与例1相同的条件和方法制备两种氧化物超导体，只是用于对比试验1和2坯块的烧结密度分别为65%和70%。对比试验1和2的超导体分别呈现出 $200\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $500\text{A}/\text{cm}^2$ 的临界电流密度。

例2

将 Y_2O_3 、 BaCO_3 和 CuO 以摩尔比为 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ 进行混合，获得一粉末混合物，将该混合物在 900°C 下在空气中煅烧24小时。该煅烧粉末经压制形成一坯块，将它在 900°C 下加热24小时，然后磨碎。这些磨碎、压制和加热操作工序可重复三次，制成一包含 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导氧化物的超导粉末，其中可通过共沉淀方法获得粒径为 $0.5-1\mu\text{m}$ 的超导粉末，并通过静压压力机以 $2.5/\text{cm}^2$ 的压力将其压制成直径 6.5mm 的棒状坯块，将该坯块在 900°C 下在氧气氛中加热24小时获得一最初的烧结物，其烧结密度约为理论密度的75%。将最初的烧结物插入到一与例1相同的银管中形成一预制品，采用与例1相同的方法对该预制品进行冷煅获得直径为 1.5mm 、无断裂的复合导线。复合线芯的烧结密度约为理论密度的80%。采用与例1相同的条件将复合线经过银护套除去，热处理和缓慢冷却，只是最后的热处理是进行12小时，代替原来的24小时。经热处理的裸露线芯用电镀复盖一层 $1\mu\text{m}$ 厚的焊料层，制成一超导体。该超导体在临界温度时的超导性和临界电流密度与例1的超导体相等，若缠绕在磁铁芯上，也会显示出极好的机械强度。

对比试验3和4

按照与例1相同的条件和方法制备两种氧化物超导体。只是护套中线芯的烧结密度小于75%，并且用于对比试验3和4的坯块的烧结密度分别为80%和85%。对比试验3和4的超导体分别呈现出200A/cm²和500A/cm²的临界电流密度。

例3

具有粒径为4 μm或更小的Y₂O₃粉末，具有粒径为1 μm或更小的BaCO₃粉末和具有粒径为1 μm或更小的CuO粉末，其每种粉末的纯度为99.9%或更高，将它们用球磨机以摩尔比为Y : Ba : Cu=1 : 2 : 3进行混合，获得一粉末混合物，该混合物在900℃下在流动氧气氛中煅烧24小时。将该煅烧粉末磨碎，并然后以2500kg/cm²的压力压制成一圆棒形坯块。一系列的加热、磨碎和压制操作可重复三次，制成直径6.5mm的棒形煅烧坯块，该坯块的烧结密度约为理论密度的90%。将该棒插入与例1相同的银管中，并采用与例1相同的方法获得1.5mm的直径，只是每通过一次的旋锻比为10%。复合线芯的烧结密度约为理论密度的80%。按照与例1相同的条件和方法将复合线进行护套除去，最后加热缓慢冷却，只是最后的热处理是在890℃下进行17小时。如此制得的超导体，其烧结密度为理论密度的93%，呈现出91k的临界温度和在77k下约A/cm²的临界电流密度，并且也显示出缠绕在磁铁芯上时的极佳机械强度。

例4

按照与例3相同的条件和方法制备出生坯密度为62%的煅烧坯块。

然后将其在900℃下在流动氧气氛中加热24小时，接着缓慢冷却制成一圆棒形中间烧结物，其含有 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导氧化物，其烧结密度约为72%。将中间烧结物插入与例1相同的银管中形成一预制品，再采用与例1相同的方法对其进行冷锻，获得直径为1.5mm、无断裂的复合线，然后采用与例1相同的条件对复合线进行银护套除去、热处理和缓慢冷却，只是最后的热处理是在890℃下进行17小时。由于最后的热处理，获得具有约92%烧结密度的烧结物。如此制成的超导体呈现出91k的临界温度和在77k下约为11000A/cm²的临界电流密度，并且在绕于磁铁芯上时还显示出极佳的机械强度。

对比试验5和6

按照与例4相同的条件和方法制备两种氧化物超导体，只是用于对比试验5和6的煅烧后坯料的生坯密度分别为50%和55%。对比试验5和6的超导体所具有的烧结密度分别为80%和85%，并且分别呈现出200A/cm²和500A/cm²的临界电流密度。

例5

按照与例2相同的条件和方法制备坯块，只是将粉末混合物放入一加热炉中在流速为80cm/min的100%纯氧中煅烧。磨碎、压制和加热操作可以重复三次，从而获得坯块，将该坯块插入与例2相同的银管中，并然后采用旋锻机对其进行减径，制得具有1.5mm外径的复合线。复合线的护套用酸除去，以露出线芯，将该线芯在890℃下加热17小时，并然后逐渐冷却，制成一超导线，在表1中给出了它在77k下的临界电流密度 I_c 和失氧率 τ 。

对比试验7—10

按照与例5相同的条件和方法制备氧化物超导体，只是煅烧是在相对于空气的21%—80%的氧气浓度下完成的。表1给出了每一超导体在77k下的临界电流密度和失氧率，从中可以明显地看到，超导体在90%或更高的氧气浓度下煅烧将提供极佳的超导性能。

表1

对比试验

	例5	7	8	9	10
氧气深度(%)	100	80	60	40	21
$J_c(A/cm^2)$	$>10^4$	2000	1200	920	640
δ	0.05	0.19	0.31	0.35	0.40

例6

将Y2O3、BaCO3和CuO粉末以摩尔比为Y,Ba,Cu=1,2,3进行混合，获得一粉末混合物，将该混合物在900℃下在流动氧气氛中煅烧24小时，然后磨碎制成一煅烧后粉末。该煅烧粉末磨碎，然后将其放在一具有7mm内径的橡皮管内，接着用橡皮压力机以2.5吨/cm²的压力压制成一坯块。将该坯块在900℃下加热24小时。这些磨碎、压制和加热操作可以重复三次，制成具有外径为6.9mm的烧结物，其密度为4.5g/cm³。将烧结物放入与例1相同的银管中，然后按照与例1相同的条件和方法进行冷锻，除去护套和最后的热处理，只是线芯是在900℃下在氧气氛中加热12小时。由此获得的线芯经电镀复盖一层1mm厚的焊料保护层，该线芯是以1m/min的加工速度以锻压比为约20%来完成每次减径。

的。复合线的烧结密度大于约75%。复合线的银护套可通过将其放入硝酸中来除，以便露出线芯。裸露的线芯在850—950℃下加热24小时，然后以-100/小时的速度逐渐冷却到室温，以便制成超导体。通过重复这些操作工序，可制备出超导体的样品。在表格中给出了除去护套和热处理以后的线芯密度以及在77k下它的临界电流密度。

对比试验11

用与例6相同的条件和方法制备氧化物超导体，只是经煅烧的粉末未经磨碎和压制就直接放入银管中。锻制前的线芯密度为3.5g/cm³。

表2还给出了在护套除去和热处理以后线芯的密度以及它在77k下的临界电流密度J_c。

表2

	例6	对比试验11
护套除去后的密度(g/cm ³)	4.9—5.1	4.0—4.3
热处理后的密度(g/cm ³)	5.8—5.9	5.2—5.4
J _c (A/cm ³)	7000—10000	40—980

例7

用与例6相同的条件和方法制备超导体，只是对每个样品的减径是采用模具的控制来进行处理的。表3给出了实验结果。

对比试验12

按照与对比试验11相同的条件和方法制备超导体，只是对每个样品的减径是采用模具的控制来进行处理的。表3给出了实验结果。

表3

	例7	对比试验12
护套除去后的密度(g/cm ³)	4.7—4.9	3.9—4.1
热处理后的密度(g/cm ³)	5.6—5.7	5.0—5.1
J _c (A/cm ²)	1100—2000	25—640

例8

分别称量9.071克、31.7451克和19.1858克的Y₂O₃、BaCO₃和CuO的粉末，以致Y, Ba, Cu=1, 2, 3，并将它们放入量杯中，在量杯中倒入80ml 60%的硝酸水溶液，使粉末完全溶解，从而获得原始粉末溶液，再对其添加120g柠檬酸并充分搅拌使其完全溶解。然后添加28%的氨水用于中和，由此获得一种浅色透明的PH值为7的(中性)溶液，接着在200℃下加热使水蒸发，热解出一种疏松的物质，因此获得海绵状材料，其经由X射线衍射证实是Y₂O₃、BaCO₃和CuO的混合物。该混合物用自动研钵研末30分钟，制成粒径约为0.1—0.6 μm的粉末，该粉末在900℃下在流动氧气氛中煅烧24小时。经煅烧的粉末再通过球磨机进一步磨碎制成磨碎的粉末，该粉末在2.5公吨/cm²的压力下制成一棒坯，接着该棒坯在890℃下在氧气氛中加热12小时。一系列的磨碎、压制和加热操作可重复三次，获得具有6.9mm直径的坯块，接着该坯用与例1相同的条件和方法来加护套、旋锻、除去护套和最后的加热，只是最后的加热是在890℃下进行12小时，接着缓慢冷却。经锻压以后的复合线和超导线芯分别具有82%和91%或更高的烧结密度。该超导体呈现出91k的临界温度和在77k下约为11000A/cm²的临界电流密度。

例9

由于添加了28%的氨水来控制PH值为7—8，在原始材料溶液中添加柠檬酸用以产生沉淀，其中原始材料溶液采用与例8相同的条件和方法来制备，只是将70.9548克的柠檬酸添加到原始材料粉末中。产生的沉淀在150℃下干燥，并通过X射线衍射证实它是一种Y、Ba、Cu和O的混合物。该混合物采用与例8相同的条件和方法进行煅烧、压制、中间烧结、装护套、旋锻、除去护套、最后的加热和缓慢冷却。由此制成的超导体，其临界温度和临界电流密度与例8的超导体相等。

例10

经磨碎和煅烧的粉末采用相同的条件和方法制备，只是粉末混合物是在850℃下煅烧24小时。通过显微镜可以发现经磨碎和煅烧的粉末具有平均粒径为5 μm或更小。粉末通过橡皮压力机以2.5 t/cm²的压力压制成一棒坯，将该棒坯在850℃下在氧气氛中加热24小时，然后以-200℃/小时的速度逐渐冷却，制成一圆棒形中间烧结物，它含有平均粒径确定为10 μm或更小的Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ}超导氧化物。中间烧结物采用与例1相同的条件和方法装护套、进行旋锻、并接着除去护套，制成一裸露的线芯。接着将该裸露线芯在850℃下在氧气氛中加热50小时，然后以-200℃/小时的速度逐渐冷却至室温，制成超导体。该超导体呈现出91k的临界温度，和在77k下约为10000 A/cm²的临界电流密度，以及在其超导部分上具有5.8 g/cm³的密度。

对比试验13

按照相同的条件和方法制备氧化物超导体，只是在每次煅烧、中

间烧结和最后的烧结中，加热温度是在980℃下。该超导体在其超导部分上具有5.8g/cm³的密度。

例11

按照与例1相同的条件和方法制备经煅烧的粉末，然后在890℃下在氧气氛中加热14小时，制成Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ}超导体，然后将其放入铂金坩埚中，使其在1300℃下在氧气氛中加热以便熔化。熔化的材料在氧气氛中迅速冷却至900℃，并在该温度下保持12小时，在此之后以-200℃/小时的速度逐渐冷却至室温，以形成一固化材料。固化材料的表面层可除去，并磨碎成为粉末，用橡皮压力机压制成8mm直径的棒坯。该棒用具有15mm外径和10mm内径的银管来装护套，形成一预制品，该制品通过旋锻机来减径，并且通过拉线模得到1.0mm直径的复合线。银护套可通过稀硝酸溶解掉，以露出线芯，然后在890℃下在氧气氛中加热3小时，以制成氧化物超导体。该超导体在零磁场和2T磁场中分别呈现出1.6×10⁴A/cm²和1.2×10⁴A/cm²的临界电流密度(J_c)。

例12

用球磨机将粒径为4μm的Y₂O₃、粒径为1μm的BaCO₃和粒径为1μm的CuO的粉末以摩尔比为Y:Ba:Cu=1:2:3进行混合，以获得粉末混合物，该混合物用与例3相同的条件和方法进行煅烧、磨碎，并然后压制形成一棒形坯料。可重复这一系列的加热、磨碎和压制操作以制成6.9mm直径的坯料，其烧结密度约为理论密度的78%，并且具有约40A/cm²的临界电流密度。该坯料采用与例3相同的条件和方法进行

装护套、旋锻、护套除去、最后的热处理和缓慢冷却，只是每通过一次锻压的锻压比为20%。在旋锻之后的复合线芯的生坯密度为82%，并且超导线芯的烧结密度为理论密度的91.5%。线芯通过焊料涂复复盖一层具有1mm厚的保护层。由此制成的超导体呈现出91k的临界温度和

在77k下约为 $11000\text{A}/\text{cm}^2$ 的临界电流密度，以及在绕于磁铁芯上时显示出足够的机械强度。

例13

例1的原始材料粉末在相同温度下煅烧12小时，然后磨碎成煅烧后的粉末，该粉末在 890°C 下在2公升/分钟的流动氧气氛中加热12小时。经加热的粉末放入内径7mm、外径7mm的银管中，并将直径2mm的银芯线插入该管中，由此获得一预制品。将该制品以 $1\text{m}/\text{min}$ 的加工速度以每通过一次约10%的锻压比逐渐旋锻成直径1.4mm。如此获得的复合线按照与例1相同的条件和方法进行除去护套。最后加热和缓慢冷却，只是缓慢冷却是在 $-200^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度下进行的，从而制得氧化物超导体，然后通过焊料电镀而复盖一层防护层，获得具有1mm外径的复合线。该超导线呈现出92k的临界温度和在77k下约为 $12000\text{A}/\text{cm}^2$ 的临界电流密度。该超导体还可无裂纹地缠绕在磁铁芯上，并显示出足够的机械强度。

例14

例1的原始材料粉末混合物按照与例1相同的条件和方法进行煅烧、磨碎，并然后在 $2.5\text{公吨}/\text{cm}^2$ 的压力下压制成一棒坯，只是经磨碎和煅烧的粉末被放入一内径为7mm、外径为10mm的橡皮管内，然后放入

一真空度约为 10^{-4} mmHg的真空室中。在这种情况下，橡皮管被密封并压制成棒坯，接着该棒坯按照与例1相同的条件和方法来进行中间烧结、加装护套、旋锻、除去护套、最后加热和缓慢冷却，只是棒坯是在氧气氛中进行12小时的中间烧结。如此获得的超导体呈现出91k的临界温度(T_c)和在77k下约为 $11000\text{A}/\text{cm}^2$ 的临界电流密度(J_c)。

例15

原始材料粉末混合物按照相同的条件和方法，在 700°C 下煅烧24小时，然后在 900°C 下煅烧24小时，制成一煅烧后粉末，然后将其放入一内径为7mm、外径为10mm的银管中形成一预制品，该预制品进行旋锻、护套除去和最后加热，只是预制品经减径后达到1.4mm直径。在旋锻过程中，预制品通过对于每通过一次而改变其行进的方向来进行冷锻。如此形成的复合线具有0.8mm直径的线芯。所制得的超导线芯通过焊料电镀而复盖一层1mm厚的保护层。该超导体的临界温度和临界电流密度与例1的超导体相等，并还显示出足够的机械强度。

例16

按照与例相同的条件和方法制备超导线芯，只是在橡皮压力机压制后，棒坯在 900°C 下在氧气氛中加热24小时，制成具有6.9mm直径的坯料，其烧结密度为理论密度的78%，然后该坯料按照与例1相同的条件和方法进行装护套、旋锻、除去护套和最后加热，只是最后加热是在 900°C 下进行24小时。在最后加热以后，复合线芯的生坯密度为理论密度的82%，并且超导线芯的烧结密度为理论密度的91.5%，超导线芯通过焊料电镀复盖一层具有1mm的保护层，从而制成超导体，其临

界温度和临界电流密度均等于例1的超导体， 并还显示出在绕于磁铁芯上时足够的机械强度。

例17

按照与例2相同的条件和方法制成氧化物超导体， 只是棒形坯料是通过静压压力机形成， 并具有直径为7mm、 长度为100mm， 预制品经过减径使复合线具有直径3mm、 长度约为234m。 超导体具有91k的临界温度和约为11000A/cm²的临界电流密度。 通过采用金刚石切割器而对超导体进行精密切割， 从而使切割造成的裂纹很小。

例18

将含有 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 5$)的超导粉末放入一外径为10mm、 内径为6mm的铝管中， 形成一预制品， 该预制品通过旋锻机逐渐减径形成具有1.5mm外径的复合线， 接着将其浸入50%的氢氧化钠中， 使铝护套溶解以露出线芯。 将裸露的线芯在900℃下在氧气氛中加热5小时， 以制成氧化物超导体， 在表4中给出了该超导体在77k下的临界电流密度。

对比试验14和15

按照与例18相同的条件和方法制备铝护套复合线， 并采用50% 的硫酸将铝护套溶解而除去， 以便获得对比试验14的裸露线芯。 按照与例18相同的条件和方法制备对比试验15的另一复合线， 只是采用相同外形的银护套。 而银护套是用50%的硝酸水溶液除去以露出其线芯。 两种裸露线芯在与例18相同的条件下进行热处理， 制成超导体， 在表4中给出了每一超导体在77k下所具有的临界电流密度。

表4

	对比试验		
	例18	14	15
临界电流密度($\times 10^3 \text{A}/\text{cm}^2$)	23	4.9	5.2

例19

称量 Y_2O_3 (纯度,99.99%)、 BaCO_3 (纯度,99.9%)和 CuO (纯度,99.9%)的粉末,使摩尔比为 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$,然后将它们混合获得一粉末混合物,将该粉末在 900°C 下在大气中煅烧24小时,然后磨碎制成包含有 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 氧化物超导体的超导粉末。将该超导粉末通过橡皮压力机压制成一棒坯,该棒坯在 890°C 下在2公升/分钟的流动氧气氛中加热制成一烧结坯料,接着将该坯料插入具有内径8mm、外径15mm的铜管中以形成一预制品。接着,将该预制品拉制成为具有外径1.5mm、长度500mm的复合线,其中线芯直径为0.8mm。将复合线缠绕在一线盘上,并以 $20\text{mm}/\text{min}$ 的速度引入加热管中,如图8所示,在加热管中通过感应加热来熔化护套以便露出线芯。加热管具有五个高频感应线圈,其中第一线圈长度 L_1 为0.5m,以及其它线圈长度 L_2 为3m。每个线圈都供以30—100Hz的交流电。这样,调节线圈,使得具有0.5m长度的第一线圈具有50KW的输出,以熔化复盖在复合线芯上的铜层,并且其它线圈具有20—100KW的输出,以便在 $890^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下加热复合线的裸露线芯。在加热管中的缓慢冷却部分42B具有5m的长度 L_3 ,以便逐渐冷却经加热的线芯。在感应加热过程中,加热管的内部通过供氧管36以2公升/分钟的速度引入热氧气,使其处于氧的气氛中。

的容器44设置在加热管40的下面，以便回收从复合线6上熔化的铜。在热处理以后，经加热的线芯穿过处理槽E的底部并从其顶部穿出。在移入处理槽E的过程中，线芯通过溶化的Sn—Pb焊料，在此期间向处理槽施加频率为60KHz、输出为10W的超声波。在从槽中穿出以后，线芯冷却，以至制成具有约50 μm 焊料层的超导线。该超导线没有出现断裂。超导线芯在液氮中具有91.0℃的临界温度和约15000A/cm²的临界电流密度。

例20

按照与例12相同的条件和方法制成氧化物超导体，只是原始材料粉末混合物是在1公升/分钟的流动氧气氛中进行煅烧的，并且最后加热也是在相同流速的流动氧气氛中进行的。该超导体的临界温度和临界电流密度等于例12的超导体。

例21

按照与例1相同的条件和方法将原始材料粉末混合物进行煅烧、磨碎、压制和加热，只是坯料是在890℃下在氧气氛中加热14小时。如此制成的中间烧结物用外径为10mm、厚度为1.5mm的银管来装护套，然后进行旋锻形成具有1.0mm直径的复合线，将其放入50%的硝酸水溶液中以便除去银护套，从而露出线芯。将裸露的线芯在890℃下在氧气氛中加热12小时，然后逐渐冷却制成一超导线芯，将该线芯放入一用20W60KHz超声波发生器振动的铝槽中，从而在其上复盖了一层约10—20 μm 的铝层。制备五十五根该例中的超导线芯，并从第一和第二分隔器中拉出，如图14所示，使分隔器以低速旋转用以绞合，然后进

入具有超声波发生器的铝槽中，并从中穿出，以便固化附着在线芯上的熔化的铝，从而形成具有铝稳定层的多芯超导体，该超导体呈现出91k的临界温度(T_c)和在77k下约为 $11000\text{A}/\text{cm}^2$ 的临界电流密度(J_c)。

例22

将 BaCO_3 和 CuO 粉末进行混合，以致摩尔比为 $\text{Ba}:\text{Cu}=2:3$ ，将其在 880°C 下在空气中煅烧10小时，制成一经煅烧的粉末，它具有 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ 的混合物，将其磨碎，然后同 Tl_2O_3 粉末和 CaO 粉末混合形成一粉末混合物，以致摩尔比为 $\text{Tl}:\text{Ca}:\text{Ba}:\text{Cu}=2:2:2:3$ 。将该粉末混合物压制成一坯块，然后将它在 870°C 下加热1小时，接着以 $-200^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度缓慢冷却，由此制成一具有 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ 混合物的中间烧结物。将中间烧结物插入一具有10mm外径、1.5mm厚度的银管中以形成一预制品，将该预制品通过旋锻机进行减径，减至使复合线直径为0.5mm，然后将其浸入一稀硝酸中以除去银护套，以便露出线芯，然后将该线芯在 870°C 下在2公升/分钟的流动氧气氛中加热30分钟，由此制成含有 $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 混合物的超导体，它具有120k的临界温度和在77k下为 $2\times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 的临界电流密度。

例23

将 Bi 、 Pb 、 Sr 、 Ca 和 Cu 的硝酸盐溶液混合，以致 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.4:0.6:2:2:3$ ，然后添加草酸铵共沉淀出超导材料的草酸盐，将其干燥获得一粉末混合物，接着将该混合物在 820°C 下煅烧12小时，制成一经煅烧的粉末，将经煅烧的粉末放入一具有10mm外径、1.5mm厚度的银管中以形成一预制品，然后对其通过旋锻机进行减径形成1.5mm

直径的复合线，该线具有0.8mm直径的线芯，再将复合线通过高频感应线圈以除去银护套，从而露出线芯。接着，裸露线芯在850℃下在空气中热处理50小时，由此制成一具有 $\text{Bi}_2\text{Pb}_u\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$ (u和v未确定)混合物的超导体，然后该超导体在焊料槽中在将超声波施加到超导体表面的过程中在超导体上复盖了一层1mm厚的保护层。经复盖的超导体具有105k的临界温度和在77k下为 $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 的临界电流密度。

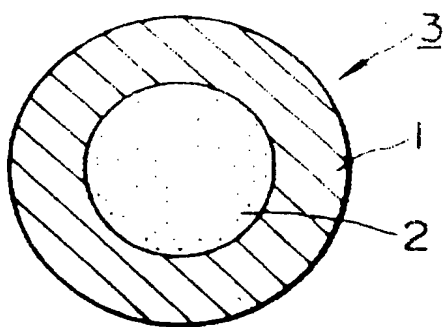


图 1

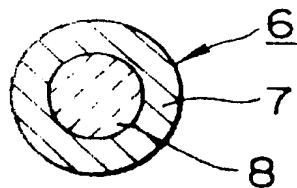


图 3



图 6

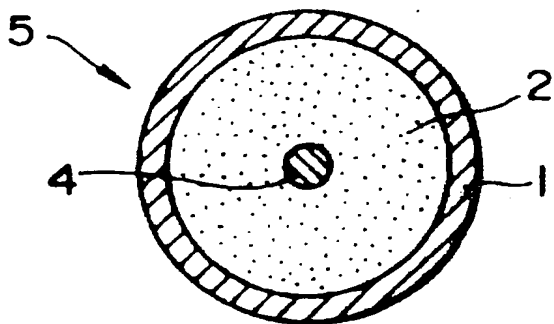


图 2

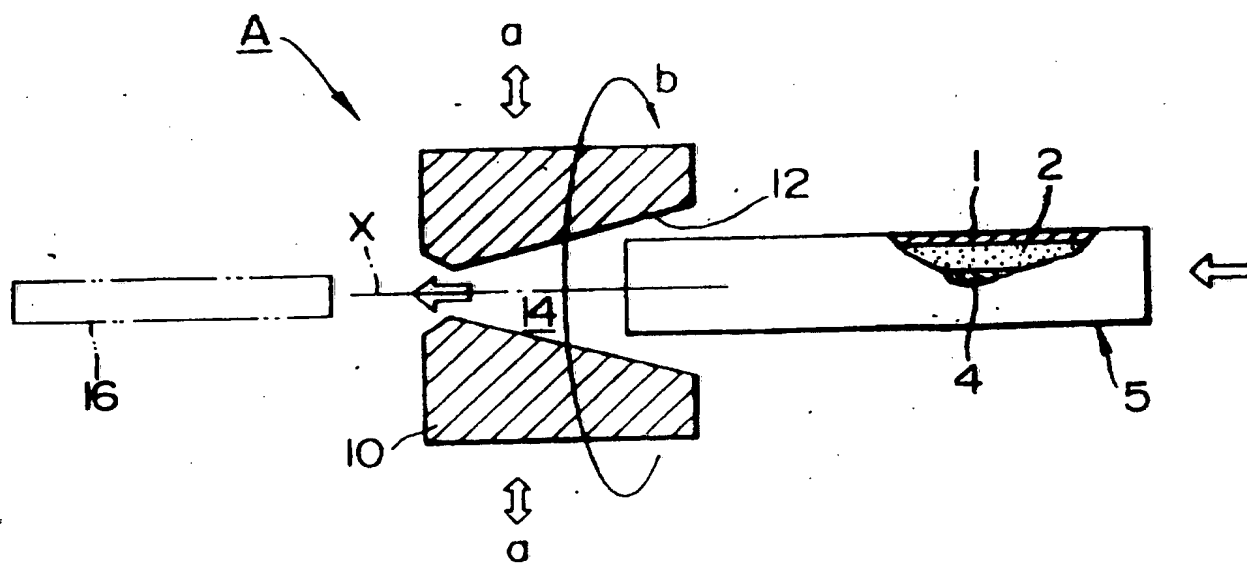


图 4

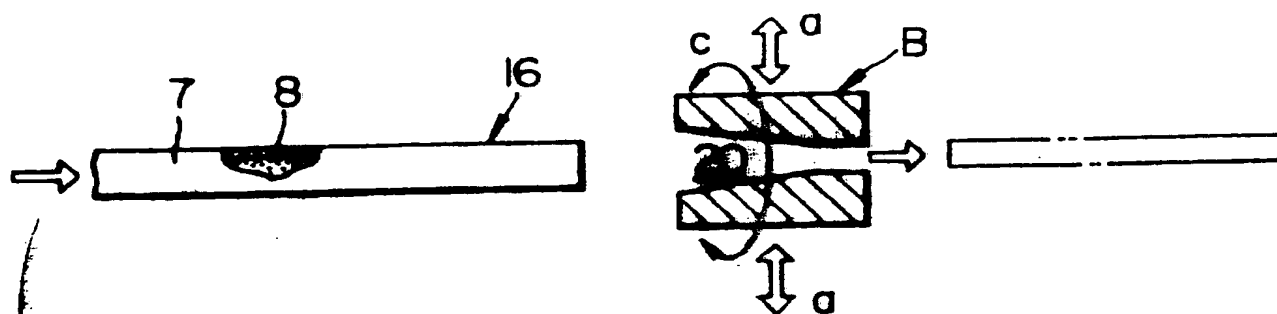


图 5

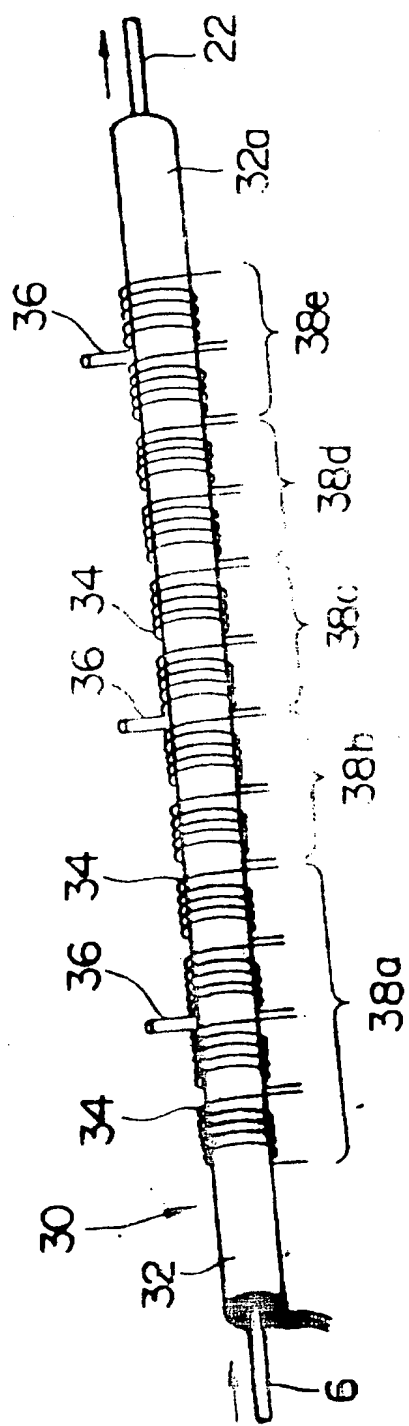


图 7

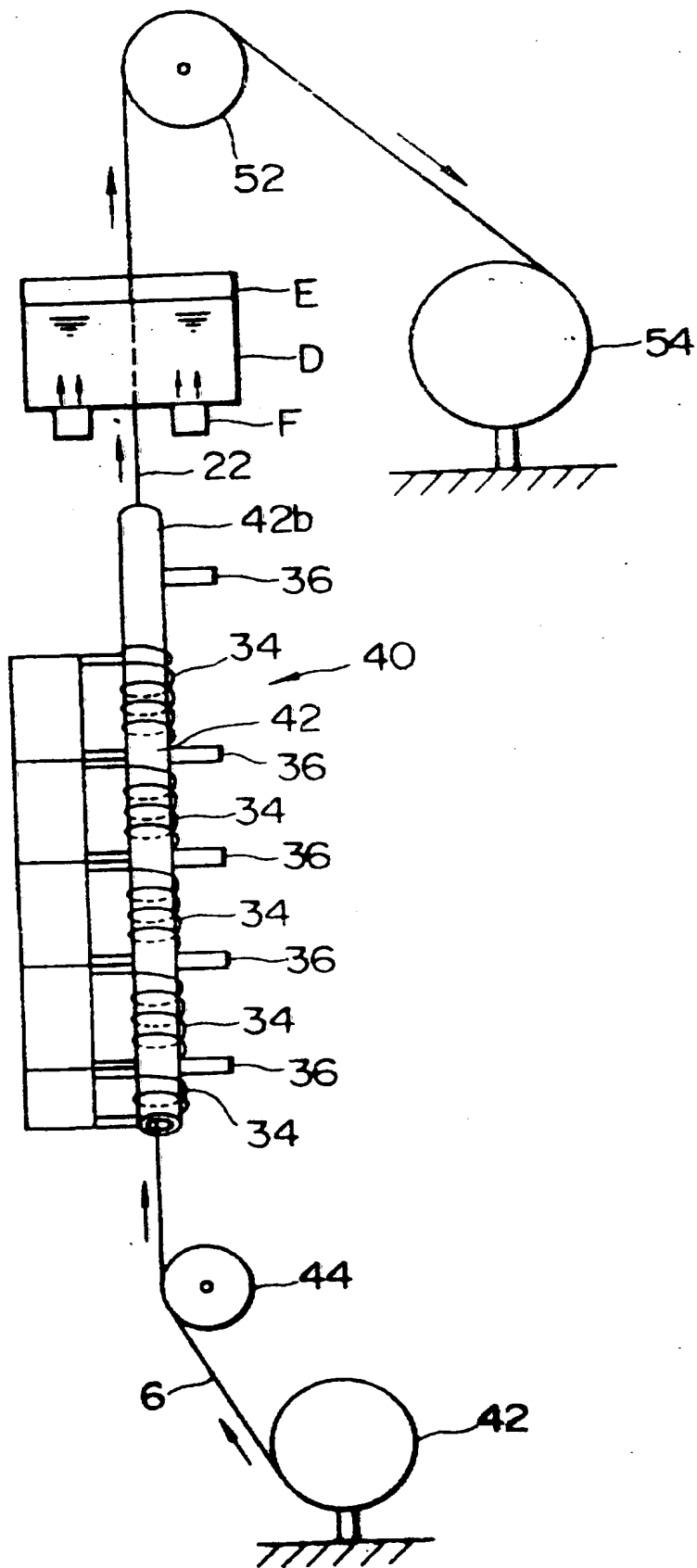


图 8

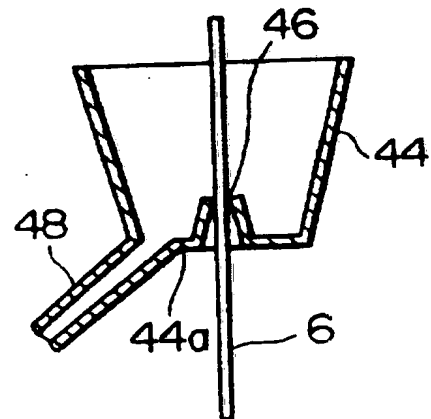


图 9

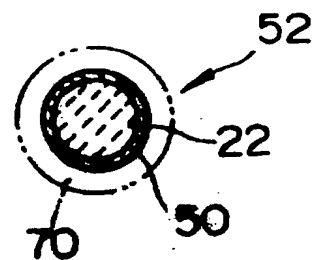


图 10

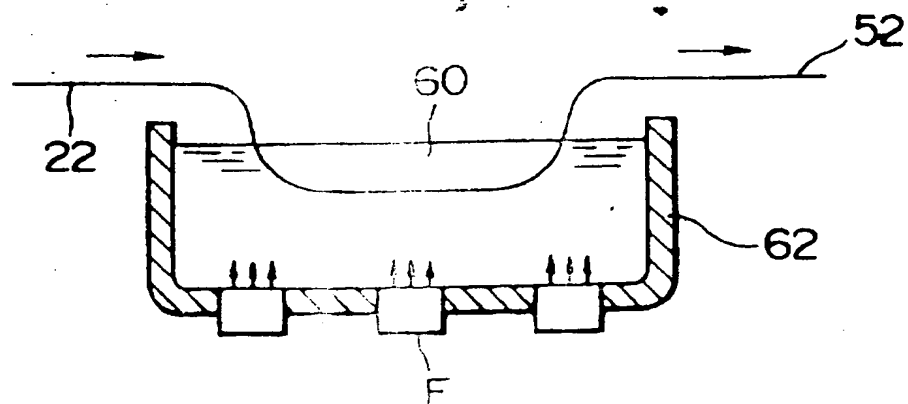


图 1 1

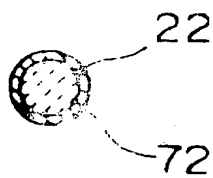


图 1 2

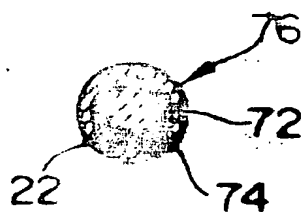


图 1 3

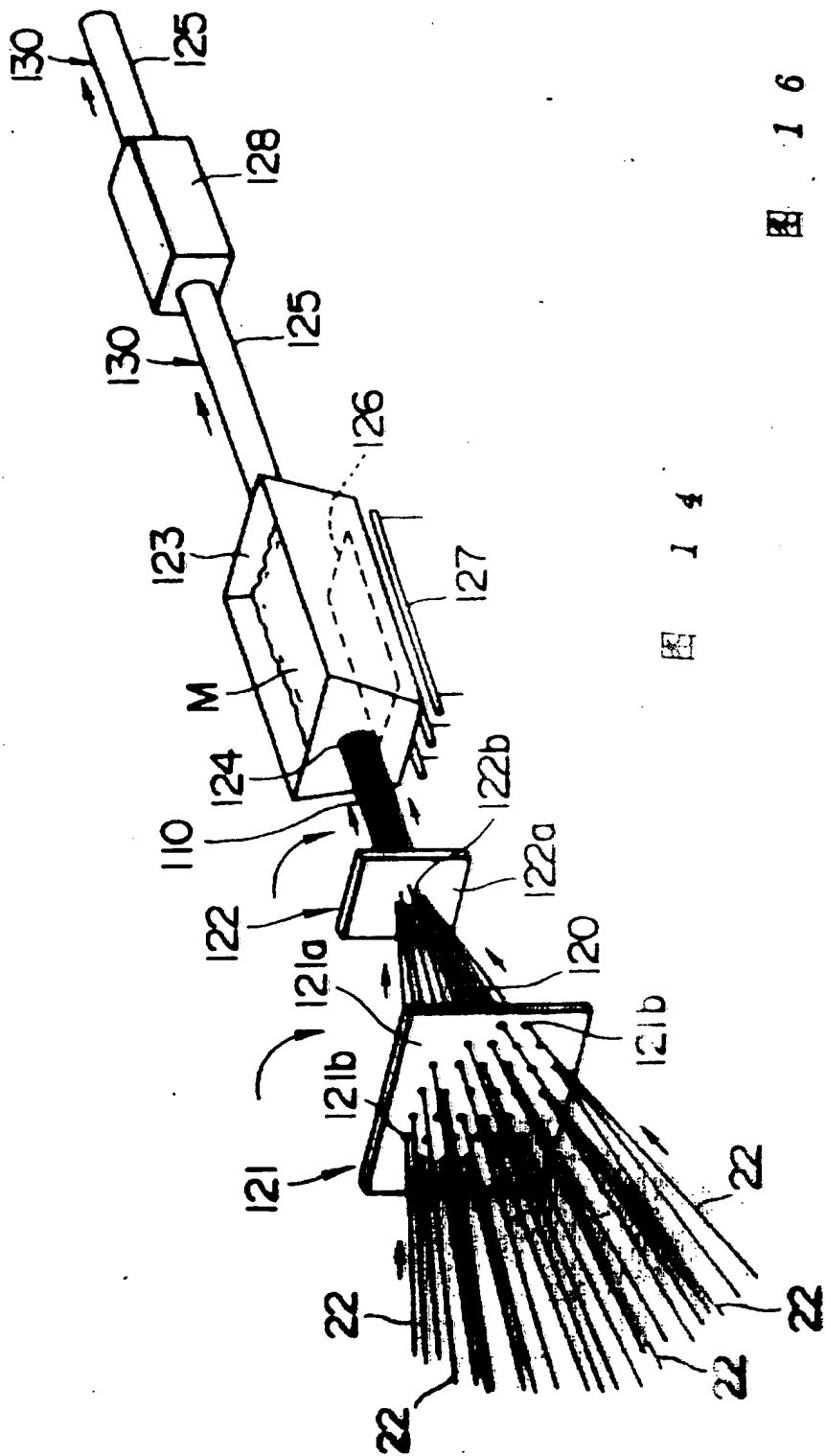


FIG. 14

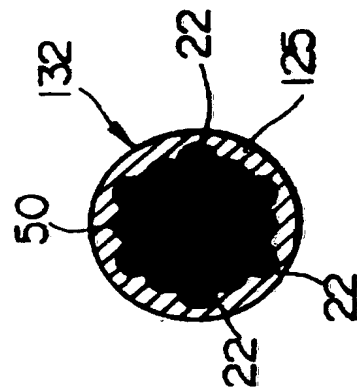


FIG. 15

FIG. 16